

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-158671

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 1 0 M 107/34

C 1 0 M 107/34

C 0 9 K 5/04

C 0 9 K 5/04

// C 1 0 N 20:02

40:30

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-316095

(22) 出願日 平成8年(1996)11月27日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 永尾 智

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 半田 豊和

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74) 代理人 弁理士 東平 正道

(54) 【発明の名称】 冷凍機油組成物及び該組成物を用いた潤滑方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 炭化水素系冷媒を用いた圧縮式冷凍サイクルにおいて効率よく潤滑を行い、潤滑性能、シール性、冷凍効率を向上させる冷凍機油組成物及び潤滑方法を提供する。

【解決手段】 (A) C1~8の炭化水素を主成分とする冷媒、及び(B)一般式I

$R^1 O - (PO)_a - (EO)_b - R^2 \quad \dots$

(I)

(R¹ 及び R² は水素、C1~10のアルキル基又はC2~10のアシル基を示し、同一でも異なってもよく、POはオキシプロピレン基、EOはオキシエチレン基、aとbは2 ≤ a + b ≤ 80を満足する0を含む正数を示す。)で表され、かつ例えば式IIなど特定三式のうち一式を満足し、100℃における動粘度が5~200 mm²/sであるポリアルキレングリコール誘導体からなる基油を含有する冷凍機油組成物及び該組成物を用いる圧縮型冷凍機の潤滑方法。

$1 \leq 10X \leq 8 \quad \dots (II)$

(X = a / (a + b) である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 炭素数1～8を有する炭化水素を

$$R^1 O - (PO)_a - (EO)_b - R^2 \quad \dots (I)$$

(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数2～10のアシル基を示し、たがいに同一でも異なってもよく、POはオキシプロピレン基、EOはオキシエチレン基を示す。 a 及び b は、 $2 \leq a + b \leq 80$ を満足する0を含む正数を示す。) で表され、かつ下記の式(II)、(III)及び(IV)から選ばれ一式を満足し、さらに100℃における動粘度が5～200mm²/sであるポリアルキレングリコール誘導体からなる基油、を含有することを特徴とする冷凍機油組成物。

① R^1 , R^2 がいずれも水素である場合

$$1 \leq 10X \leq 8 \quad \dots (II)$$

(式中、 X は分子中のPOのモル分率を示し、 $X = a / (a + b)$ である。)

② R^1 , R^2 のいずれかが水素である場合

$$1 \leq 10X + Y / 4 \leq 9 \quad \dots (III)$$

(式中、 X は前記と同じであり、 Y は R^1 と R^2 の炭素数の和を示す。)

③ R^1 , R^2 がいずれも水素でない場合

$$3 \leq 10X + Y \leq 10 \quad \dots (IV)$$

(式中、 X 、 Y は前記と同じである。)

【請求項2】 請求項1記載の冷凍機油組成物を用いることを特徴とする圧縮型冷凍機の潤滑方法。

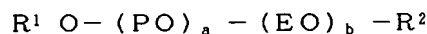
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は冷凍機油組成物及び潤滑方法に関し、さらに詳しくは、炭素数1～8を有する炭化水素を主成分とする冷媒を用いた冷凍機油組成物及び該組成物を用いた潤滑方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、冷凍機、例えば圧縮機、凝縮器、膨張弁、蒸発器からなる圧縮型冷凍機の圧縮型冷凍サイクルにおいて、冷媒と潤滑油との混合液体がこの密閉された系内を循環する構造となっている。このような圧縮型冷凍機には、冷媒として、従来ジクロロジフルオロメタン($R-12$)やクロロジフルオロメタン($R-22$)などが多く用いられ、また潤滑油として種々の鉱



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数2～10のアシル基を示し、たがいに同一でも異なってもよく、POはオキシプロピレン基、EOはオキシエチレン基を示す。 a 及び b は、 $2 \leq a + b \leq 80$ を満足する0を含む正数を示す。) で表され、かつ下記の式(II)、(III)及び(IV)から選ばれ一式を満足し、さらに100℃にお

ける動粘度が5～200mm²/sであるポリアルキレングリコール誘導体からなる基油、を含有することを特

主成分とする冷媒、及び(B)下記の一般式(I)



油や合成油が用いられてきた。しかし、上記 $R-12$ や $R-22$ などのクロロフルオロカーボンは、成層圏に存在するオゾン層を破壊するなどの環境汚染をもたらすおそれがあることから、最近、世界的にその使用に対する規制が厳しくなりつつある。そのため、新しい冷媒としてハイドロフルオロカーボンやハイドロクロロフルオロカーボンなどの水素含有フロン化合物が注目されるようになってきた。この水素含有フロン化合物、特に1, 1, 2-テトラフルオロエタン($R-134a$)で代表されるハイドロフルオロカーボンは、オゾン層を破壊するおそれがないが、大気中での寿命が長いこと地球温暖化への影響が懸念され、近年このような問題のない自然系冷媒として各種の炭化水素、特に炭素数1～8を有する炭化水素が検討されつつある。しかしながら、このような炭化水素を圧縮型冷凍機の冷媒として用いた場合、冷凍機の潤滑油として、従来一般的に使用されている鉱油やアルキルベンゼンを使用すると、基油に冷媒が完全に溶解するため基油の粘度の減少が起こり、その結果潤滑性能が不足して、耐摩耗性が不十分となり、またシール性が悪くなるため長期の安定使用ができなくなる等の結果となる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記観点からなされたもので、炭化水素を主成分とする冷媒を用いた圧縮型冷凍サイクルにおいて、効率よく潤滑を行うことができ、この結果潤滑性能及びシール性を向上させることができ、かつ冷凍効率を向上させることのできる冷凍機油組成物及び該組成物を用いた潤滑方法を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定のポリアルキレングリコール誘導体を潤滑油基油として使用することにより、炭化水素冷媒と適度に相溶することを見出し本発明を完成したものである。すなわち、本発明の要旨は下記の通りである。

(1) (A) 炭素数1～8を有する炭化水素を主成分とする冷媒、及び(B)下記の一般式(I)



徴とする冷凍機油組成物。

① R^1 , R^2 がいずれも水素である場合

$$1 \leq 10X \leq 8 \quad \dots (II)$$

(式中、 X は分子中のPOのモル分率を示し、 $X = a / (a + b)$ である。)

② R^1 , R^2 のいずれかが水素である場合

$$1 \leq 10X + Y / 4 \leq 9 \quad \dots (III)$$

(式中、 X は前記と同じであり、 Y は R^1 と R^2 の炭素数の和を示す。)

③ R^1 , R^2 がいずれも水素でない場合

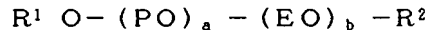
$$3 \leq 10X + Y \leq 10 \quad \dots (IV)$$

(式中、X, Yは前記と同じである。)

(2) (1)記載の冷凍機油組成物を用いることを特徴とする圧縮型冷凍機の潤滑方法。

【0005】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を説明する。本願の第一発明において用いられる(A)成分(冷媒)の主成分である炭化水素の炭素数は1~8であり、好ましくは1~5、更に好ましくは3~5である。炭素数が9以上であると沸点が高くなりすぎ冷媒として



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ水素原子、炭素数1~10のアルキル基又は炭素数2~10のアシル基を示し、たがいにより異なっていてもよく、POはオキシプロピレン基、EOはオキシエチレン基を示す。a及びbは、 $2 \leq a + b \leq 80$ を満足する0を含む正数を示す。)で表され、かつ下記の式(II)、(III)及び(IV)から選ばれる一式を満足するポリアルキレングリコール誘導体を使用される。

① R^1 , R^2 がいずれも水素である場合

$$1 \leq 10X \leq 8 \quad \dots (II)$$

(式中、Xは分子中のPOのモル分率を示し、 $X = a / (a + b)$ である。)

② R^1 , R^2 のいずれかが水素である場合

$$1 \leq 10X + Y / 4 \leq 9 \quad \dots (III)$$

(式中、Xは前記と同じであり、Yは R^1 と R^2 の炭素数の和を示す。)

③ R^1 , R^2 がいずれも水素でない場合

$$3 \leq 10X + Y \leq 10 \quad \dots (IV)$$

(式中、X, Yは前記と同じである。)

上記一般式(I)の R^1 , R^2 におけるアルキル基は炭素数1~10を有し、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アルキルの具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。このアルキル基の炭素数が10を超えると、炭化水素との相溶性が著しくよくなり、炭化水素が任意の割合で完全に溶解するようになる。好ましいアルキル基の炭素数は1~6である。

【0007】また、 R^1 , R^2 におけるアシル基のアルキル部分は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アシル基のアルキル基部分の具体例としては、上記アルキル基の具体例として挙げた炭素数1~9の種々の基を同様に挙げることができる。該アシル基の炭素数が10を超えると、炭化水素との相溶性が著しくよくなり、炭化水素が任意の割合で完全に溶解するようになる。好ましいアシル基の炭素数は2~6である。

は好ましくない。本発明に用いられる炭化水素の例としては、メタン、エタン、エチレン、プロパン、シクロプロパン、プロピレン、n-ブタン、i-ブタン、n-ペンタン、i-ペンタンなどを挙げることができる。その炭化水素は一種でもよく、二種以上でもよい。また、炭化水素だけで使用してもよく、これをR-134a等のハイドロフルオロカーボン、エーテル、 CO_2 などの冷媒と混合したものも使用することができる。

【0006】本発明において、(B)成分の基油としては、下記の一般式(I)



【0008】上記一般式(I)の繰り返し単位のPOとEOはブロック体でもランダム体でもよい。本発明の基油は前記式(II)、(III)及び(IV)から選ばれる一式を満足するものでなければならない。式(II)において、 $(10X \leq 8)$ 、式(III)において、 $(10X + Y / 4 \leq 9)$ 、式(IV)において、 $(10X + Y \leq 10)$ を満足しない場合には炭化水素が完全に溶解し好ましくない。また、式(II)において、 $(1 \leq 10X)$ 、式(III)において、 $(1 \leq 10X + Y / 4)$ 、式(IV)において、 $(3 \leq 10X + Y)$ を満足しない場合には炭化水素との相溶性が低下し相分離を生じる。さらに、次の式(II)'、(III)'及び(IV)'から選ばれる一式を満足すると、炭化水素との相溶性の点から好ましい。① R^1 , R^2 がいずれも水素である場合

$$4 \leq 10X \leq 7 \quad \dots (II)'$$

② R^1 , R^2 のいずれかが水素である場合

$$4 \leq 10X + Y / 4 \leq 8 \quad \dots (III)'$$

③ R^1 , R^2 がいずれも水素でない場合

$$5 \leq 10X + Y \leq 9 \quad \dots (IV)'$$

次に、本発明においては(B)成分の基油は、100℃における動粘度が5~200mm²/sである。この動粘度が5mm²/s未満であると、シール性の低下、潤滑性能の低下が生じ好ましくない。200mm²/sを超えると、低温時粘性抵抗が大となり、トルク増大により起動不能となり好ましくない。このような観点から、この範囲は9~100mm²/sであることが好ましい。

【0009】本発明の冷凍機油組成物においては、基油として前記ポリアルキレングリコール誘導体を一種用いても二種以上を組み合わせてもよい。本発明においては上記(A)成分の炭化水素冷媒と(B)成分の基油の使用量については、(A)成分/(B)成分の重量比で99/1~10/90の範囲にあることが好ましい。

(A)成分の量が上記範囲よりも少ない場合は冷凍能力の低下がみられる場合があり、また上記範囲より多い場合は潤滑性能が低下する場合があり好ましくない。このような観点から、上記(A)成分/(B)成分の重量比は、95/5~30/70の範囲にあるのが更に好まし

い。

【0010】本発明の冷凍機油組成物には、必要に応じ公知の各種の添加剤、トリクレジルホスフェート（TCP）などのリン酸エステルやトリスノニルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステルなどの極圧剤；フェノール系、アミン系の酸化防止剤；フェニルグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド、エポキシ化大豆油などの安定剤；ベンゾトリアゾールやその誘導体などの銅不活性化剤；シリコン油やフッ化シリコン油などの消泡剤などを適宜配合することができる。更に、耐荷重添加剤、塩素捕捉剤、清浄分散剤、粘度指数向上剤、油性剤、防錆剤、腐食防止剤、流動点降下剤等を所望に応じて添加することができる。これらの添加剤は、通常本発明の組成物中に、0.5～10重量%の量で含有される。

【0011】本発明の冷凍機油組成物は、種々の冷凍機に使用可能である。特に、圧縮型冷凍機の圧縮式冷凍サイクルに適用でき、添付図1で示されるように圧縮機—凝縮器—膨張弁—蒸発器からなる通常の圧縮式冷凍サイクルに好ましく適用できる。すなわち、本願の第二発明は、第一発明の冷凍機油組成物を用いることを特徴とす

第1表

	R ¹	R ²	a	b	動粘度 (mm ² /s) (100℃)
実施例1	水素	水素	10.0	10.0	11.0
実施例2	水素	水素	16.0	7.0	13.3
実施例3	メチル基	水素	14.0	6.0	11.0
実施例4	メチル基	メチル基	18.0	8.0	16.2
実施例5	メチル基	メチル基	22.0	22.0	30.5
比較例1	水素	水素	17.0	0	10.5
比較例2	水素	水素	20.0	0	12.6
比較例3	メチル基	メチル基	26.0	0	15.3

【0015】

る圧縮型冷凍機の潤滑方法である。

【0012】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1～5及び比較例1～3

第1表に示す性状のポリアルキレングリコール誘導体（PO、EOのランダム共重合体）を調製し、以下に示す方法でn-ペンタン溶解量を測定した。結果を第2表に示す。

<n-ペンタン溶解量（20℃）> 試料油20gをガラスビーカーに採取し、攪拌しながらn-ペンタンを添加していき、曇りが生じる点を終点とした。溶解量は、

【0013】

【数1】

$$\text{溶解量 (wt\%)} = \frac{\text{n-ペンタン (g)}}{\text{油 (g)} + \text{n-ペンタン (g)}} \times 100$$

【0014】

【表1】

【表2】

第2表

	X	Y	採用式	式の値	n-ペンタン溶解量
実施例1	0.50	0	II	5.0	20
実施例2	0.70	0	II	7.0	40
実施例3	0.70	1	III	7.25	65
実施例4	0.69	2	IV	8.9	40
実施例5	0.50	2	IV	7.0	35
比較例1	1.00	0	II	10.0	完全溶解
比較例2	1.00	1	III	10.25	完全溶解
比較例3	1.00	2	IV	12.0	完全溶解

*完全溶解とは、ほとんど無限に溶解する意味である。

【0016】

【発明の効果】本発明によれば、炭素数1～8を有する炭化水素を主成分とする冷媒を用いた圧縮式冷凍サイクルにおいて、効率よく潤滑を行うことができ、その結果潤滑性能及びシール性を向上させることができ、かつ冷凍効率を向上させることのできる冷凍機油組成物及び該組成物を用いた潤滑方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】「圧縮機—凝縮器—膨張弁—蒸発器」の圧縮式冷凍サイクルの流れ図である。

【符号の説明】

- 1：圧縮機
- 2：凝縮器
- 3：膨張弁
- 4：蒸発器

【図1】

